

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. : Not Yet Assigned
Applicants : Issei SHINMURA et al.
Filed : Concurrently Herewith
Title : CARRIER CORE MATERIAL, COATED CARRIER,
TWO-COMPONENT DEVELOPING AGENT FOR
ELECTROPHOTOGRAPHY, AND IMAGE
FORMING METHOD

MAIL STOP PATENT APPLICATION

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

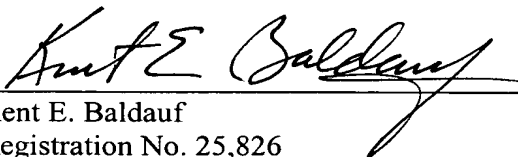
Sir:

Applicants claim priority to Japanese Patent Application No. 2003-031408, which corresponds to the above-identified United States patent application and which was filed in the Japanese Patent Office on February 7, 2003. The priority benefits provided by Section 119 of the Patent Act of 1952 are claimed for the above application.

Respectfully submitted,

WEBB ZIESENHEIM LOGSDON
ORKIN & HANSON, P.C.

By



Kent E. Baldauf
Registration No. 25,826
Attorney for Applicants
700 Koppers Building
436 Seventh Avenue
Pittsburgh, Pennsylvania 15219-1818
Telephone: 412-471-8815
Facsimile: 412-471-4094
E-mail: webblaw@webblaw.com



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 1 4 0 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 3 1 4 0 8]

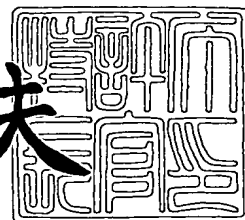
出 願 人 パウダーテック株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 0 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P02648-010

【提出日】 平成15年 2月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県柏市十余二 2 1 7 番地 パウダーテック株式会社
内

【氏名】 新 村 一 盛

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県柏市十余二 2 1 7 番地 パウダーテック株式会社
内

【氏名】 小 林 弘 道

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県柏市十余二 2 1 7 番地 パウダーテック株式会社
内

【氏名】 板 越 剛

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県柏市十余二 2 1 7 番地 パウダーテック株式会社
内

【氏名】 佐 藤 祐 二

【特許出願人】

【識別番号】 000231970

【氏名又は名称】 パウダーテック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0014477

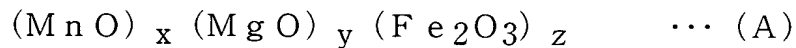
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 キャリア芯材、被覆キャリア、電子写真用二成分系現像剤及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式 (A) で表されるフェライト成分と、



(ただし、式 (A) において、 x 、 y および z はモル%を表し、 $40 \leq x \leq 60$ 、 $0.1 \leq y \leq 10$ 、 $x + y + z = 100$ である)

該フェライト成分 100 重量部に対して、

該フェライト成分に固溶されていない ZrO_2 を 0.01～5.0 重量部の量で含有するフェライト粒子からなり、

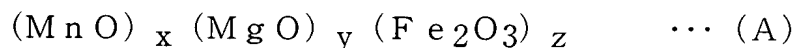
かつ $1\text{k}/4\pi \cdot \text{A/m}$ における磁化が $65 \sim 85 \text{ A m}^2/\text{kg}$ の範囲内にあり、1000 V 印加時における電気抵抗が $10^5 \sim 10^9 \Omega$ の範囲内にあることを特徴とする電子写真現像剤用キャリア芯材。

【請求項2】 前記フェライト粒子が、さらに、 Bi_2O_3 を 0.1～5.0 重量部の量で含有することを特徴とする請求項第1項記載の電子写真現像剤用キャリア芯材。

【請求項3】 前記フェライト粒子の表面が、酸化されていることを特徴とする請求項1項または第2項記載の電子写真現像剤用キャリア芯材。

【請求項4】 前記表面に酸化膜を有するフェライト粒子の 1000 V 印加時における電気抵抗が $10^6 \sim 10^{12} \Omega$ の範囲内にあることを特徴とする請求項第3項記載の電子写真現像剤用キャリア芯材。

【請求項5】 次式 (A) で表されるフェライト成分と、



(ただし、式 (A) において、 x 、 y および z はモル%を表し、 $40 \leq x \leq 60$ 、 $0.1 \leq y \leq 10$ 、 $x + y + z = 100$ である)

該フェライト成分 100 重量部に対して、

該フェライト成分に固溶されていない ZrO_2 を 0.01～5.0 重量部の量で含有するフェライト粒子からなるキャリア芯材と、該芯材の表面に形成された

樹脂被覆層からなる被覆キャリアであり、

かつ該被覆キャリアの $1\text{ k}/4\pi \cdot \text{A}/\text{m}$ における磁化が $65 \sim 85 \text{ A m}^2/\text{kg}$ の範囲内にあり、該被覆キャリアに 1000 V の電圧を印加した際の電気抵抗が $10^7 \Omega$ 以上であることを特徴とする被覆キャリア。

【請求項 6】 前記フェライト粒子が、さらに、 Bi_2O_3 を $0.1 \sim 5.0$ 重量部の量で含有することを特徴とする請求項第 5 項記載の被覆キャリア。

【請求項 7】 前記フェライト粒子が、フェライト粒子の表面に酸化膜を有し、 1000 V 印加時における電気抵抗が $10^6 \sim 10^{12} \Omega$ の範囲にあることを特徴とする請求項第 6 項記載の被覆キャリア

【請求項 8】 前記被覆キャリアが、キャリア芯材 100 重量部に対して、 $0.01 \sim 10$ 重量部の樹脂で被覆されていることを特徴とする請求項第 5 項乃至第 7 項のいずれかの項記載の被覆キャリア。

【請求項 9】 前記被覆キャリアに 1000 V の電圧を印加した際における電気抵抗が $10^7 \sim 10^{13} \Omega$ の範囲内にあることを特徴とする請求項第 5 項乃至第 8 項のいずれかの項記載の被覆キャリア。

【請求項 10】 前記被覆キャリアの平均粒子径が $20 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内にあると共に、該被覆キャリアの 635 メッシュ通過率が 10 重量%以下であることを特徴とする第 5 項乃至第 8 項のいずれかの項記載の被覆キャリア。

【請求項 11】 前記被覆キャリアの $1000\text{ k}/4\pi \cdot \text{A}/\text{m}$ における残留磁化 (M_r) が $5 \text{ A m}^2/\text{kg}$ 以下であり、かつ保持力 (H_c) が $20\text{ k}/4\pi \cdot \text{A}/\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項第 5 項乃至第 10 項のいずれかの項記載の被覆キャリア。

【請求項 12】 前記請求項第 5 項乃至第 11 項のいずれかの項記載の被覆キャリアと、平均粒子径が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内にあるトナー粒子とを含有することを特徴とする電子写真用二成分系現像剤。

【請求項 13】 交番電界を用いて形成した静電潜像を前記請求項第 12 項記載の電子写真用二成分系現像剤を用いて現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】**【産業上の利用分野】**

本発明は、電子写真法あるいは静電印刷法等により形成された静電潜像を現像する際に用いられる樹脂被覆キャリアを形成するためのキャリア芯材、このキャリア芯材から形成される、樹脂で被覆された被覆キャリア、この被覆キャリアを含有する電子写真用二成分系現像剤、および、この電子写真用二成分系現像剤を用いた画像形成方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

電子写真現像法は、トナー粒子を感光体上に形成された静電潜像に付着させ、現像する方法である。ここで使用される現像剤は、トナー粒子とキャリアからなる二成分系現像剤とトナー粒子のみを使用する一成分系現像剤とに分けられる。

トナー粒子とキャリアとから構成される二成分系現像剤の現像法としては、古くはカスケード法などが用いられていたが、現在は、マグネツトロールを用いる磁気ブラシ法が主流である。

【0003】

二成分系現像剤におけるキャリアは、現像ボックス内でトナー粒子と混合攪拌され、トナー粒子に所望の電荷を与え、電荷の帯びたトナー粒子を感光体上の静電潜像に運び、トナー像を形成させる担体物質である。

このようにしてトナー像を形成した後も、このキャリアは、マグネツトに保持され現像ロール上に残り、再び現像ボックスに戻り、新たなトナー粒子と再び混合攪拌され、ある一定期間繰り返し使用される。

【0004】

二成分系現像剤は、一成分系現像剤と異なり、キャリアが、トナー粒子を攪拌し、トナー粒子に所望の帯電性を付与すると共に、トナー粒子を搬送するとの機能を有しており、現像剤設計において制御性が良いため、特に高画質の要求されるフルカラー機並びに画像維持の信頼性および耐久性の要求される高速機の分野に広く使用されている。

【0005】

従って、二成分系現像剤には、所望の画像特性（画像濃度、カブリ、白斑（キャリア付着、飛散による）、階調性、解像力等）が、初期の段階からこの二成分系現像剤の耐刷期間の間に変化することなく安定に維持されていることが必要であり、このためには、当然のことながら、使用期間中にキャリアの特性が変化することなく、かつ安定であることが必要になる。

【0006】

従来は、二成分系現像剤において、キャリアとして酸化被膜鉄粉あるいは樹脂被覆鉄粉が使用されていた。これらのキャリアは、磁化が高く、さらに良好な導電性を示すことから、このようなキャリアを用いた二成分系現像剤を用いることにより、ベタ部の再現性の良い画像を得られやすい。

しかしながら、このようなキャリアは、自重が重すぎ、また磁化が高すぎるために現像ボックス中での攪拌ストレスにより、容易にトナー粒子が鉄粉キャリア表面に融着するいわゆるトナースペントが発生し、有効なキャリア表面積が減少することによりトナー粒子との摩擦帯電能力が低下しやすい。また、このようなキャリアは耐久時ストレスにより表面の樹脂材が剥がれやすく、また芯材が導電性であり絶縁破壊電圧が低いため、電荷のリークが生ずることがある。このような電荷のリークにより感光体上に形成された静電潜像が破壊され、ベタ部のハケスジ等が発生し、均一な画像が得られないという問題が発生する。このような理由から酸化被膜鉄粉あるいは樹脂被覆鉄粉をキャリアとした二成分系現像剤は次第に使用されなくなってきた。

【0007】

例えば、特許文献1（特開昭59-48774公報）に記載のように酸化被膜鉄粉あるいは樹脂被覆鉄粉に代わって、Cu-ZnフェライトやNi-Znフェライト等のソフトフェライトの樹脂被覆キャリアが使用されてきている。このようなソフトフェライトを芯材とする樹脂被覆キャリアは磁化が低いために、現像磁気ブラシの穂を柔らかく形成することができ、形成される画像の縦横線の再現性がよくなる。また、このようなソフトフェライトを芯材とする樹脂被覆キャリアは、絶縁破壊電圧が高いために、電荷のリークが生じにくく、高画質の画像を形成することができる。

【0008】

このように、ソフトフェライトを芯材とする樹脂被覆キャリアは、二成分系現像剤用キャリアとして優れているが、銅、ニッケルなどの重金属を主成分として含有しており、このソフトフェライトは、廃棄物規制、環境規制（例えば米国カリフォルニア州のTitle22等）による規制対象物となり、使用が敬遠されてきている。このような重金属を含有するソフトフェライトに代わって、近年、環境に優しい軽金属系フェライトおよびマグネタイトキャリアに樹脂被覆したキャリアが多く採用されてきている。

【0009】

このようなキャリアとしては、例えば、特許文献2（特許第3238006号公報）に記載のLi-Mg-Ca系フェライト、特許文献3（特許第3243376号公報）に記載のMn-Mg-Sr系フェライトおよび特許文献4（特開昭60-458号公報）などに記載のマグネタイト造粒系キャリアがある。

このように二成分系現像剤を構成するキャリアは、時代の変遷と共に徐々に改良されていきしたが、電子写真における現像方式の変化に伴って、二成分系現像剤で使用するキャリアもさらに改良の要求が高まってきている。

【0010】

すなわち、従来の現像方式は、アナログ現像方式などが主流であったが、最近では現像方式がデジタル現像方式に急速にシフトしている。さらに一般のオフィスでもネットワーク化が進み、フルカラー画像も多用されるようになってきている。

また、特許文献5（特許第3168377号公報）には、現像方式として交番電界を用いる現像方式が開示されており、このような交番電界を用いる現像方式により、特に画像部の多いフルカラー機において、ベタ部の均一性を上げることができることが記載されている。

【0011】

このような電子写真のデジタル化およびカラー化に伴って、さらに高画質が要求されており、画像を形成する現像剤中のトナー粒子は、高解像度を得るため、小粒径化され、最近では、その平均粒子径が、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度まで微粒子化さ

れたトナーも使用されるようになってきた。

このようなトナー粒子の微粒子化に対応し、トナー粒子に摩擦により所望の電荷を与えるため、高い比表面積を有するキャリアが必要になってきており、キャリアも小粒径化してきている。具体的には平均粒子径 $30 \sim 60 \mu\text{m}$ の球状フェライトが使用されるようになってきた。

【0012】

このようにキャリアの小粒径化が更に進むと、キャリア1粒子当りの磁化が小さくなるために、キャリアが感光体へ付着しやすくなる。このように感光体に付着したキャリアは、画像上では、白斑という高画質としては致命的な欠陥を引き起こす原因となる。

この点に関して、特許文献6（特許第3029180号公報）の中では、キャリアの分級精度を上げて小粒径のキャリアの含有率を少なくし、キャリアの粒度分布をシャープにするという対策が施されている。しかしながら、このようにキャリアの粒子径を制御だけでは、感光体へのキャリアの付着を完全に防止することはできない。特に、電子写真方式の装置（すなわちデジタル複写機、プリンター）などのコンパクト化、高速化が急速に進んでおり、こうした装置の進化に現像剤が追従することが非常に困難になりつつあり、現状では画像上の白斑を皆無にするような結果は得られていない。

【0013】

また、トナー粒子の移行速度を促進させ、ベタ部／ハーフトーンの均一性を向上させるため、磁気ブラシから静電潜像側に現像バイアスを印加する際に、DCバイアスにACバイアスを重畳する方法、所謂、交番電界を用いる現像方法が知られている。しかしながら、このような交番電界を用いた現像システムにおいては、直流電界の上に交流電界を重畳させるため、現像剤には瞬間的に強い電界がかかる。こういった現像システムにおいては、電荷のリークが発生しやすく、静電潜像を乱すために、白斑等の画像欠陥を生じやすい。また、このような高電界による現像システムにおいては、キャリアへの電荷注入により、キャリアが感光体上に付着する、所謂キャリア付着を誘発しやすい。

【0014】

また、キャリア付着は、キャリアの電気抵抗が起因して発生していることがわかっていて、さらに、キャリア付着は、マグネットロール上の磁気力と電界による静電気力とファンデルワールス力等との関係によって生ずることがわかっている。

こうした理由からするとキャリア付着を防止するためには磁力の高いキャリアを使用する必要があるが、磁力の高い鉄粉、マグネタイトを用いた場合、磁気的には強くなるが、電気抵抗が低いため、キャリア付着を低減できない。また、キャリア付着を防止するためには電気抵抗の高いキャリアを使用する必要があるが、電気抵抗の高いCu-Znフェライト、Li-Mg-Caフェライトを用いた場合、電氣的な力によるキャリア付着は低減できるが磁気力が弱く、小粒径になると結局はキャリア付着を低減できない。

【0015】

このようにキャリア付着を防止するためには、キャリアが高磁化・かつ高電気抵抗を有するキャリアを用いることが必要であり、両者の特性が同時に満足されるものであることが必要になる。

キャリアの電気抵抗を調整する方法としては、樹脂コーティングを施して電気抵抗調整をはかることが知られている。このようなキャリアを用いた場合、低電界においては高電気抵抗を維持できるが、高電界においては、芯材電気抵抗の影響を受け電荷リークが生じる。特に、キャリア芯材として鉄粉やマグネタイトといった低電気抵抗芯材を用いた場合には芯材電気抵抗の影響を受けた電荷リークの発生が著しい。また、比較的絶縁破壊電圧が高いといわれている従来のCu-Zn、Ni-Znフェライト、また特許文献5（特許第3168377号公報）および特許文献7（特開平8-69131号公報）に記載されているようなフェライト粒子を用いても、均一で且つ忠実な画像再現性が得られていないのが現状である。

【0016】

また、特許文献8（特開平6-51563号公報）、特許文献9（特開平6-35231号公報）には、忠実な画像現像を行うためには、キャリアの磁化の強さを $30 \sim 150 \text{ emu/cm}^3$ 程度に弱めることが有効であると記載されており、このような弱磁化のキャリアを用いることにより、現像極での磁場において磁気ブラシが

柔らかくなり潜像に対して忠実な画像が得られると記載されている。さらにキャリア付着を押さえるためには、0～1000eでの磁化を素早く立ち上げることに
よって0～3000eの磁化を強くでき、高画像化を図りつつキャリア付着を軽減
できると記載されている。しかしながら、このような方法を採用しても、最近の
特にフルカラー機における高速機においては磁化の強さが充分ではなくキャリア
付着が多く発生し、白斑による画像欠陥が発生する。

【0017】

また、特許文献10（特開平7-181744号公報）にはZrアルコキシド等によ
り得られる部分加水分解ゾルによりキャリア核粒子の表面に被覆、硬化させる際
にカップリング剤で表面処理させることにより得られる電子写真現像剤用キャリ
アが、極めて硬い被膜層を形成するため、使用期間中に被覆層が剥がれることな
く安定した画像を得ることができるとの記載があるが、最近の現像ストレスの強
いコンパクトな小型機においては、耐刷時に被覆層の剥離によるキャリア芯材の
露出によるキャリア芯材の抵抗に起因して、カブリ、画像濃度の変化が生じ、充
分な耐久性は得られていない。

【0018】

また特許文献11（特開平5-197214号公報）には、キャリア芯材表面を炭化水
素溶媒中で少なくともTiまたはZrからなる高活性触媒成分で接触処理し、オ
レフィン系モノマーを重合しカーボンブラックを含有させて形成されたポリオレ
フィン系樹脂で被覆して成るキャリアが耐久性・耐スぺント性、耐環境性に優れ
ているとの記載があるが、この公報に記載されているキャリアは、キャリア芯材
表面を被覆樹脂剤処理して得られるキャリアであり、ストレスの大きい高速機で
は、表面被覆剤の剥離により十分な耐久性が得られていない。

【0019】

【特許文献1】

特開昭59-48774公報

【特許文献2】

特許第3238006号公報

【特許文献3】

特許第3243376号公報

【特許文献 4】

特開昭60-458号公報

【特許文献 5】

特許第3168377号公報

【特許文献 6】

特許第3029180号公報

【特許文献 7】

特開平8-69131号公報

【特許文献 8】

特開平6-51563号公報

【特許文献 9】

特開平6-35231号公報

【特許文献 1 0】

特開平 7 -181744号公報

【特許文献 1 1】

特開平5-197214号公報

【 0 0 2 0】

【発明の目的】

本発明は、ハーフトーンの忠実な再現性、階調性、解像力、更にベタ部の均一性に優れ、且つキャリア付着（白斑）のない高品位な画像品質を長期に渡って維持できる電子写真現像剤用キャリアを形成できるキャリア芯材、このキャリア芯材を用いて形成される被覆キャリア粒子を提供することを目的としている。

【 0 0 2 1】

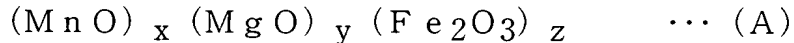
また、本発明は、上記のような特性を有する電子写真現像剤用の被覆キャリアを含有する二成分系現像剤を提供することを目的としている。

さらに、本発明は、上記のような二成分系現像剤を用いた画像形成方法を提供することを目的としている。

【 0 0 2 2】

【発明の概要】

本発明の電子写真現像用キャリア芯材は、次式 (A) で表されるフェライト成分と、



(ただし、式 (A) において、 x 、 y および z はモル%を表し、 $40 \leq x \leq 60$ 、 $0.1 \leq y \leq 10$ 、 $x + y + z = 100$ である)

該フェライト成分 100 重量部に対して、

該フェライト成分に固溶されていない ZrO_2 を 0.01 ~ 5.0 重量部の量で含有するフェライト粒子からなり、

かつ $1000 \text{ k} / 4\pi \cdot \text{A} / \text{m}$ における磁化が $65 \sim 85 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ の範囲内にあり、 1000 V 印加時における電気抵抗が $10^5 \sim 10^9 \Omega$ の範囲内にあることを特徴としている。

【0023】

さらに、本発明ではフェライト粒子の表面が、酸化されており、このフェライト粒子の 1000 V 印加時における電気抵抗が $10^6 \sim 10^{12} \Omega$ の範囲内にあるキャリア芯材からなる電子写真現像剤用キャリア芯材が好ましい。

また、本発明の被覆キャリアは、上記式 (A) で表されるフェライト成分と、該フェライト成分 100 重量部に対して、

該フェライト成分に固溶されていない ZrO_2 を 0.01 ~ 5.0 重量部の量で含有するフェライト粒子とからなる芯材と、該芯材の表面に形成された樹脂被覆層からなる被覆キャリアであり、

かつ該フェライト粒子からなる芯材の $1000 \text{ k} / 4\pi \cdot \text{A} / \text{m}$ における磁化が $65 \sim 85 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ の範囲内にあり、かつ 1000 V 印加時における電気抵抗が $10^7 \Omega$ 以上であることを特徴としている。

【0024】

本発明の電子写真用二成分系現像剤は、上記の被覆キャリアと、平均粒子径が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内にあるトナー粒子とを含有することを特徴している。

また、本発明の画像形成方法は、交番電界を用いて形成した静電潜像を前記の電子写真用二成分系現像剤を用いて現像することを特徴としている。

本発明によれば、所定の組成を有するMn-Mg系フェライトに所定量の酸化ジルコニウム (ZrO_2)、さらに必要により、酸化ビスマス (Bi_2O_3) を含有させることにより、従来のキャリアでは独立して制御することが不可能であった、磁化と抵抗とを独立に制御することができ、高磁化で、かつ高抵抗のフェライト系キャリア芯材を得ることができる。

【0025】

さらに、このようなフェライト系キャリア芯材の表面を樹脂で被覆した被覆キャリアを用いて形成された二成分系現像剤を用いることにより、交番電界による画像形成方法において、効率よく画像を形成することができる。

【0026】

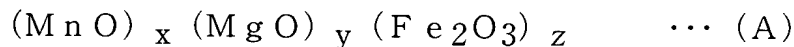
【発明の具体的な説明】

次に本発明の電子写真現像剤用のキャリア芯材、被覆キャリア、二成分系現像剤および画像形成方法について具体的に説明する。

本発明の電子写真現像剤用のキャリア芯材は、特定のフェライト成分中に、これらのフェライトに固溶されない状態で ZrO_2 が含有されてなる。

【0027】

本発明の電子写真現像剤用のキャリア芯材を形成するフェライト成分は次式 (A) で表すことができる。



ただし、式 (A) において、 x 、 y および z はモル%を表し、 x は、 $40 \leq x \leq 60$ の関係を有しており、 y は、 $0.1 \leq y \leq 1.0$ の関係を有しており、 x 、 y および z は、 $x + y + z = 100$ である。上記式 (A) において、 x は $40 \leq x \leq 50$ の関係を有していることが好ましく、 $46 \leq x \leq 50$ の関係を有していることが特に好ましい。

【0028】

上記式 (A) において、 x が 60 を超えると、または、 x が 40 未満であると、本発明のキャリア芯材に良好な磁化特性を発現させるためには、製造時の焼成雰囲気限定され、得られたキャリア芯材の電気抵抗が低くなり、良好な磁気特性・電気抵抗を同時に満足することはできない。

また、上記式 (A) において、 y は、 $0.1 \leq y \leq 10$ の関係を有しており、さらに y は、 $0.1 \leq y \leq 7.0$ の関係を有することが好ましく、さらに、 $0.1 \leq y \leq 5.0$ の関係を有することが特に好ましい。上記式 (A) において、 y が 0.1 未満であると、表面性・形状が悪化するため良好な球形キャリア芯材が得られず、 y が 10 を超えると、キャリア芯材の電気抵抗特性は高電気抵抗になるが、磁気特性は低下傾向になる。

【0029】

上記式 (A) において、 $x + y + z = 100$ であるから、 z は、通常は $30 \leq z \leq 59.9$ 、好ましくは $40 \leq z \leq 59.9$ 、特に好ましくは $45 \leq z \leq 53.9$ の関係を有する。本発明において、 z はできるだけ 50 に近い値であることが好ましい。

本発明のキャリア芯材は、上記のようなフェライト成分 100 重量部に対して、 $0.01 \sim 5.0$ 重量部、好ましくは $0.05 \sim 3.0$ 重量部、特に好ましくは $0.1 \sim 2.0$ 重量部の ZrO_2 を含有している。このような範囲内で ZrO_2 を含有することにより、キャリア芯材が、目標とする磁化を保つと共に、高電気抵抗を有するようになる。従って、キャリア芯材中における ZrO_2 の含有量が 0.01 重量部に満たないと本発明で目標とする電気抵抗を有するキャリア芯材とはならず、また、 5.0 重量部を超えると飽和磁化が低下すると共に残留磁化・保磁力が増加するため、キャリア飛散・搬送不良等のシステム傷害が生ずる。

【0030】

また、本発明のキャリア芯材は、上記のようなフェライト成分 100 重量部に対して、通常は $0.1 \sim 5.0$ 重量部の Bi_2O_3 を含有している。さらに、この Bi_2O_3 は、フェライト成分 100 重量部に対して、好ましくは $0.1 \sim 3.0$ 重量部、特に好ましくは $0.1 \sim 2.0$ 重量部の量で含有されている。 Bi_2O_3 が 0.1 重量部未満だと高抵抗化の効果がなく、 5.0 重量部を超えると磁化の低下や著しい表面性・形状の悪化が起こる。このような量での Bi_2O_3 を配合することにより、高磁化で、高い電気抵抗を有するキャリア芯材をさらに容易に得ることができる。

【0031】

さらに、本発明でキャリア芯材は、 ZrO_2 および Bi_2O_3 の両者を含有していてもよい。本発明で使用されるキャリア芯材が ZrO_2 および Bi_2O_3 の両者を含有する場合に、両者の合計が、フェライト成分100重量部に対して、通常は0.15～5.0重量部、好ましくは0.15～3.0重量部、特に好ましくは0.2～2.0重量部の範囲内になるように両者の配合量を調整する。

【0032】

本発明で使用するキャリア芯材が、 ZrO_2 および Bi_2O_3 の両者を含有する場合に、 ZrO_2 と Bi_2O_3 とは、重量比で、通常は10:1～1:10の割合、好ましくは3:1～1:3の割合で使用される。

従来から、フェライト成分に添加することにより、得られるフェライトを高抵抗化することができる成分として、 Li_2O 、 CaO 、 SiO_2 、 BaO 等が知られているが、このような成分をフェライトに配合すると、これらの成分がフェライトに固溶されるために、フェライトの電気抵抗は高くなるものの、これらの成分が固溶されることによって磁化が低下する。ところが、 ZrO_2 は、前述の式(A)で表されるフェライト成分には固溶されずにフェライト中に微細に分散させることができる。このように ZrO_2 をフェライト成分に適量添加してフェライト成分中に微細に分散させることにより、本発明のキャリア芯材は磁化を高く保ったまま、高抵抗化することができる。そして、このように ZrO_2 を含有するフェライト成分に Bi_2O_3 を適量配合することにより、 ZrO_2 の奏する作用がさらに顕著になることを見出した。

【0033】

上記式(A)で表されるフェライト成分中において、上記 ZrO_2 および Bi_2O_3 は、通常は、0.1～7 μm 程度、好ましくは0.1～5 μm 程度の微細な粒子を形成して分散している。

上記 ZrO_2 は粒子内に均一に点在していることにより、磁化を保ったままで高電気抵抗を有するようになる。特に ZrO_2 に加えて、 Bi_2O_3 を適量添加することによりフェライトキャリア粒子表面近傍に上記 ZrO_2 が多く存在するようになり、これによって高磁化で、さらに高電気抵抗を有するフェライトキャリアを得ることができる。

【 0 0 3 4 】

このフェライトキャリア芯材について 1 0 0 0 V の電圧を印加した際の電気抵抗は $10^5 \sim 10^9 \Omega$ の範囲内にあり、さらに好ましくは $10^6 \sim 10^9 \Omega$ の範囲内にある。

上記のようなフェライトキャリア芯材は、その表面に酸化被膜処理が施されていることが好ましい。X線回折の測定によると、この酸化被膜処理により、フェライトキャリア芯材表面から数 μm にかけてスピネル構造以外に Fe_2O_3 の存在率が高い層が形成されることをいい、この処理により高電圧の印加によってもこのフェライトキャリア芯材が絶縁破壊を起こすことがなく、高電気抵抗が発現する。このように Fe_2O_3 の存在率が高い層が、フェライトキャリア芯材表面から 50 nm 以上に深さにまで達していることが好ましく、さらにこの深さが 0.1 \sim 3 μm の範囲内にあることが特に好ましい。そして、この Fe_2O_3 の存在率が高い層が、粒子径の表面から粒子径の $1/1000 \sim 1/5$ の深さにまで及んでいることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

このような粒子の表面に酸化被膜を施したフェライト芯材について、1 0 0 0 V の電圧を印加して測定した際の電気抵抗は、 $10^6 \sim 10^{12} \Omega$ の範囲内にあり、さらに好ましくは $10^7 \sim 10^{12} \Omega$ の範囲内にある。

本発明において、キャリア芯材および被覆キャリアの電気抵抗は、図 1 に示すような電気抵抗測定機を用いて測定することができる。図 1 において、付番 1 は試料（キャリア芯材、被覆キャリア）、付番 2 は磁石、付番 3 は真鍮板（電極）、付番 4 はフッ素樹脂板である。このような装置に試料 200 mg を用いて本発明における電気抵抗値を測定する。

【 0 0 3 6 】

すなわち、図 1 に示すように、磁極間間隔が 2.0 mm になるように N 極と S 極とを対向させ、非磁性の平行平板電極（面積 $10 \times 40 \text{ mm}$ ）に試料 200 mg を秤量し充填した。磁極（表面磁束密度：1.5 T、対向電極面積： $10 \times 30 \text{ mm}$ ）を平行平板電極に付けることにより電極間に試料を保持させ、印加電圧 1 0 0 0 V におけるキャリアの電気抵抗を絶縁電気抵抗計または電流計を用いて

測定する。

【0037】

さらに、本発明のキャリア芯材の $1000\text{k}/4\pi \cdot \text{A/m}$ における磁化は $65 \sim 85 \text{ A m}^2/\text{k g}$ であり、好ましくは $70 \sim 80 \text{ A m}^2/\text{k g}$ である。

また、本発明のキャリア芯材の $1000\text{k}/4\pi \cdot \text{A/m}$ における残留磁化 (M_r) は通常は $5 \text{ A m}^2/\text{k g}$ 以下、好ましくは $2 \text{ A m}^2/\text{k g}$ 以下であり、保磁力 (H_c) は通常は $20\text{k}/4\pi \cdot \text{A/m}$ 以下、好ましくは $15\text{k}/4\pi \cdot \text{A/m}$ 以下である。残留磁化、保磁力が高すぎると、現像剤の流動性が悪く、トナーとの摩擦帯電の立ち上がりが悪くなり、トナー飛散やかぶりといった現象が起こりやすくなる。

【0038】

本発明において、キャリア芯材および被覆キャリアの磁気特性は、積分型 B-H トレーサー (BHU-60 型、理研電子 (株) 製) を使用して測定することができる。本発明においては上記の装置に試料約 1 g を充填して測定することにより得られるヒステリシスループから算定することができる。

すなわち、測定試料を内径 7 mm、高さ 5 mm のセルに詰めて前記装置にセットする。測定は、測定試料に印加磁場を加え、 $3000\text{k}/4\pi \cdot \text{A/m}$ まで掃引し、次いで、印加磁場を減少させ、ヒステリシスカーブを描き、得られたヒステリシスカーブから、 $1000\text{k}/4\pi \cdot \text{A/m}$ 時の磁化・残留磁化・保磁力を算出することができる。

【0039】

本発明のキャリア芯材において、上記のようにして測定した磁化が $65 \text{ A m}^2/\text{k g}$ 未満であると、ハーフトーンの再現性や、階調性は比較的良好となるが、キャリア付着が発生しやすくなる。また $85 \text{ A m}^2/\text{k g}$ を超えると、磁気ブラシの穂が硬くなり、ハケスジ等の画像欠陥が生じ易く、また良好な階調性、解像性が得られず、高品位な画像を得ることができない。

【0040】

上記のような組成を有するキャリア芯材は、通常は、 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $22 \sim 45 \mu\text{m}$ の体積平均粒子径を有している。また、このようなキャリア芯材は、 $15 \mu\text{m}$ より小さい微細粒子の含有率が、通常は 3 容量% 以下、好まし

くは1容量%以下であり、さらに $60\mu\text{m}$ よりも大きい粗大粒子の含有率が、通常は3容量%以下、好ましくは1容量%以下である。

【0041】

また、本発明で使用されるキャリア芯材のBET比表面積は、通常は $200\sim 2000\text{cm}^2/\text{g}$ の範囲内にあり、好ましくは $400\sim 1600\text{cm}^2/\text{g}$ の範囲内にある。

本発明の電子写真用キャリアには、通常は、上記のようなフェライト成分からなるキャリア芯材の表面に樹脂被膜が形成されている。ここで樹脂被膜を形成する被覆樹脂としては、従来から知られている各種の樹脂を用いることが可能である。このような被覆樹脂の例としては、フッ素系樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素-アクリル樹脂、フッ素-エポキシ樹脂、アクリルスチレン樹脂およびシリコン樹脂；ならびに、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ウレタン樹脂、または、フッ素樹脂などの樹脂で変性された変性シリコン樹脂等が挙げられる。

【0042】

このような樹脂は、キャリア芯材に対して通常は0.01～10.0重量%、好ましくは0.3～7.0重量%、さらに好ましくは0.5～3.0重量%の量で使用される。被覆量が0.01重量%未満ではキャリア表面に均一な被覆層を形成することが難しく、また10.0重量%を超えるとキャリア同士の凝集が発生しやすくなり、歩留まりの悪化等の生産性の低下とともに、現像装置内での現像剤の流動性あるいは現像剤の帯電量等の現像剤特性が変動する原因となりやすい。

【0043】

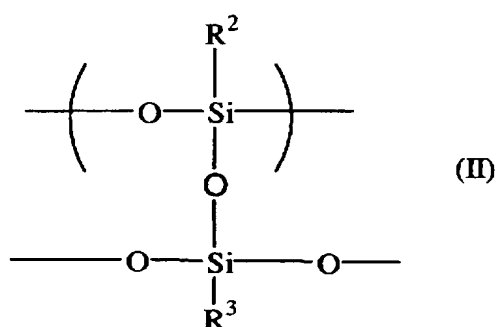
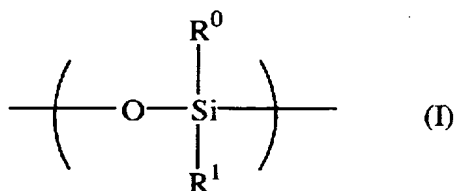
このようなキャリア芯材を被覆する樹脂被膜は現像装置内におけるトナーの攪拌やドクターブレードとの衝突により大きなストレスを受けるため、剥離しやすく、またその摩耗も著しい。こうした装置内においてトナー粒子がキャリア表面に付着するスペント現象も起こり易い。

したがって、キャリア芯材を被覆する樹脂としては、長期にわたって安定した現像剤特性を保ち、現像装置内における苛酷な条件によっても影響を受けにくい

樹脂であることが好ましく、このような特性を有する樹脂として下記式 (I) および/または (II) で表される構造を形成しうる樹脂を使用することが特に好ましい。このような構造を有する樹脂を使用することにより、耐摩耗性、耐剥離性、耐スペント性が良好になるだけでなく、被覆キャリアが撥水性になりやすい。

【0044】

【化1】



【0045】

上記式 (I) および (II) において、 R^0 、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を示す。

上記式 (I)、(II) で表される構造を有する樹脂の例としては、ストレートシリコーン樹脂が挙げられ、他の有機基との変性をしてよく、変性樹脂としてはアクリル変性シリコーン樹脂、エポキシ変性シリコーン樹脂およびフッ素変性シリコーン樹脂等が挙げられる。これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。これらの組み合わせて使用する場合には、これらの樹脂によりキャリアに付与される極性を考慮して使用される。また、これらの樹脂の密着性を向上させるために、オキシム型等の架橋剤を含有させることができる。

【0046】

さらに、上記キャリア芯材の被覆樹脂中には、帯電制御剤としてシランカップリング剤を含有することが好ましい。芯材露出面積が比較的低くなるように樹脂被覆を制御した場合、電子写真用の被覆キャリアの帯電能力が低下することがあるが、このような場合、シランカップリング剤を使用することにより、電子写真用の被覆キャリアの帯電能力を制御することがきる。帯電能力の調整のために使用できるカップリング剤の種類に限定は無いが、負極性トナーを使用する場合の被覆キャリアにはアミノシランカップリング剤が好ましく、正極性トナーを使用する場合の被覆キャリアにはフッ素系シランカップリング剤が好ましい。このようなシランカップリング剤は、被覆剤として用いる樹脂100重量部に対して、通常は0.01～100重量部、好ましくは0.1～50重量部の範囲内の量で使用される。

【0047】

また、本発明では上記被覆キャリアの被覆剤中に導電性微粒子を添加して被覆キャリアの電気抵抗を調整することができる。すなわち、本発明の電子写真用の被覆キャリアは、樹脂の被覆量が多くなると被覆キャリアの電気抵抗が過度に高くなることがあり、このような場合、現像剤の現像能力が低下することがある。このような場合において、被覆キャリアの被覆剤中に少量の導電性微粒子を配合して被覆キャリアの電気抵抗値を調整することができる。しかしながら、導電性微粒子は導電性であり、その電気抵抗値は、被覆樹脂や芯材に比べ低抵抗であるため、添加量が多すぎるとこの導電性微粒子に起因して、被覆キャリアからの電荷リークが生じることがある。従って、このような導電性微粒子の添加量は、被覆樹脂の固形分に対して、通常は0.25～20.0重量%、好ましくは0.5～15.0重量%、特に好ましくは1.0～10.0重量%である。

【0048】

本発明においては、導電性微粒子としては、例えば、導電性カーボンや酸化チタン、酸化スズ等の酸化物を使用することができる。これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。

本発明の被覆キャリアは、上述のフェライト成分からなるキャリア芯材と、この表面に形成された樹脂被覆層とから形成されている。

【0049】

本発明の被覆キャリアの磁気特性は、上記キャリア芯材における磁気特性を測定するのと同様の方法により測定することができ、本発明の被覆キャリアについて $1000\text{k}/4\pi \cdot \text{A/m}$ における磁化 (M_s) は、 $65 \sim 85 \text{ A m}^2/\text{k g}$ であり、好ましくは $70 \sim 80 \text{ A m}^2/\text{k g}$ である。

本発明の被覆キャリアにおいて、上記のようにして測定した磁化が $65 \text{ A m}^2/\text{k g}$ 未満であると、ハーフトーンの再現性や、階調性は比較的良好となるが、キャリア付着が発生しやすくなる。また $85 \text{ A m}^2/\text{k g}$ を超えると、磁気ブラシの穂が硬くなり、ハケスジ等の画像欠陥が生じ易く、また良好な階調性、解像性が得られず、高品位な画像を得ることができない。

【0050】

また、本発明の被覆キャリアの $1000\text{k}/4\pi \cdot \text{A/m}$ における残留磁化 (M_r) は通常は $5 \text{ A m}^2/\text{k g}$ 以下、好ましくは $3 \text{ A m}^2/\text{k g}$ 以下であり、保磁力 (H_c) は通常は $20\text{k}/4\pi \cdot \text{A/m}$ 以下、好ましくは $15\text{k}/4\pi \cdot \text{A/m}$ 以下である。残留磁化、保磁力が高すぎると、現像剤の流動性が悪く、トナーとの摩擦帯電の立ち上がりが悪くなり、トナー飛散やかぶりといった現象が起こりやすくなる。

【0051】

さらに、本発明の被覆キャリアについて 1000 V の電圧を印加した際の電気抵抗は、 $10^7\Omega$ 以上であり、好ましくは $10^7 \sim 10^{13}\Omega$ の範囲内にあり、特に好ましくは $10^8 \sim 10^{13}\Omega$ の範囲内にある。

上記のような被覆キャリアの平均粒子径は、通常は $20 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは $22 \sim 45 \mu\text{m}$ の範囲内にある。また、この被覆キャリアの 635 メッシュ通過率は、通常は 10 重量% 以下である。さらに、この被覆キャリアの 635 メッシュ通過率が 3 重量% 以下であることが好ましく、 1 重量% 以下であることが特に好ましい。

本発明の被覆キャリアの平均粒子径が $50 \mu\text{m}$ を超えると、ベタムラやハーフトーンの均一性が悪くなりやすく、高画質を得にくくなる。また平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ 未満になると、キャリア付着が発生し易くなる。さらに、本発明の被覆キャリアにおける 635 メッシュ通過率が 10 重量% を超えないように粒子径を揃え

ることにより、感光体への被覆キャリアの付着を防止することができ、特にフルカラーの場合に発生しやすい白斑による画像欠陥の発生を有効に防止することができる。

【0052】

なお、本発明において、キャリア芯材および被覆キャリアの平均粒子径は、日機装株式会社製マイクロトラック粒度分析計 (Model 9320-X100) を用いて測定した値である。また、635メッシュ通過率は、エッピング社製 q/m メーターにて635メッシュ金網を用いて測定した。すなわち、635メッシュ金網を用いた測定セルに被覆キャリア 2 cm^3 を充填し、 $1050 \pm 5\text{ mbar}$ の吸引圧で90秒間吸引し、吸引前後の重量減比率を635メッシュ通過率とした。

【0053】

本発明の電子写真用キャリアは、マンガン化合物、マグネシウム化合物、鉄化合物、さらに、ジルコニウム化合物、必要に応じビスマス化合物を、酸化物換算で前述の範囲内になるように混合し、焼成することにより製造することができる。

ここでマンガン化合物としては、 MnO 、 MnO_2 、 MnCO_3 、 Mn_3O_4 等を使用することができる。また、マグネシウム化合物としては、 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCO_3 等を使用することができる。さらに、鉄化合物としては、 Fe_2O_3 などの酸化鉄を用いることができる他、鋼の酸洗浄液を焙焼した物および天然の磁鉄鉱を焙焼した物等を用いることもできる。また、ジルコニウム化合物としては、 ZrO_2 などを用いることができ、ビスマス化合物としては、 Bi_2O_3 などを用いることができる。

【0054】

これらの原料成分は、若干量の主元素以外の不純物が含まれているが、それぞれの原料中における100ppm未満の不純物は、本発明のキャリア芯材、被覆キャリアの特性に特段の影響を与えるものではない。

上記のような原料成分を秤量し、粉碎混合する。この粉碎混合の方法は湿式でも、乾式でもよい。湿式の例を示すと、湿式ボールミルまたは湿式振動ミル等を

使用することができる。この粉碎混合工程における粉碎時間は、通常は1時間以上、好ましくは1～20時間である。

【0055】

このようにして得られた粉碎物を乾燥させた後、ロータリーキルンなどで仮焼成する。

この仮焼成は、粉碎物を、通常は700～1200℃の範囲内、好ましくは800～1000℃の範囲内の温度に、通常は0.1～5時間、好ましくは0.5～3時間保持ことによって行われる。この仮焼成を行うことにより、得られるキャリアの見掛け密度が高くなる。したがって、見掛け比重の低い電子写真用キャリアを得ようとする場合には、この仮焼成工程を省略することができる。

【0056】

こうして仮焼成を行った後、仮焼成物を再び粉碎する。この粉碎は、湿式で行うことが好ましく、通常は上記仮焼成物を再び水に分散させて粉碎する。この粉碎には、湿式ボールミルまたは湿式振動ミル等を用いることができる。この粉碎工程においては、粉碎物の粒子径（平均値）が通常は15 μ m以下、好ましくは5 μ m以下、特に好ましくは3 μ m以下、最も好ましくは2 μ m以下になるように粉碎する。湿式ボールミルまたは湿式振動ミル等を用いた湿式粉碎では、粉碎時間は、通常は0.5～20時間、好ましくは1～10時間である。

【0057】

このようにして粉碎を行った後、必要により分散剤、バインダーなどを添加し例えばスプレードライヤーなどの乾燥・造粒装置を用いて含有される水分を除去しながら粒度調整し、乾燥させる。

本発明ではこうして得られた造粒物を本焼成する。本焼成は、上記のような造粒物を通常は1000～1500℃、好ましくは1100～1350℃の温度に保持することによって行われる。このような焼成条件において、焼成時間は、通常は1～24時間、好ましくは2～10時間である。

【0058】

また、この本焼成における酸素濃度は得られるフェライトキャリアの表面の酸化状態に影響を与えることから、本焼成においては、焼成装置内の酸素含有率を

所定の範囲内に制御する。特に本発明では、この焼成装置内における酸素濃度は、通常は 5 容量%以下、好ましくは 0 ~ 3 容量%の範囲内、特に好ましくは 0 . 1 ~ 1 容量%の範囲内に調整されることが望ましい。

【 0 0 5 9 】

上記のようにして得られたキャリア芯材はそのまま樹脂被覆することもできるが、キャリア芯材を大気雰囲気下で加熱して酸化被膜処理を施し、電気抵抗調整を行う。酸化被膜処理は、大気雰囲気下で、既存のロータリー式電気炉、バッチ式電気炉等を用いて、キャリア芯材を通常は 3 0 0 ~ 7 0 0 ℃、好ましくは 4 5 0 ~ 6 5 0 ℃の温度に加熱する。この温度が 3 0 0 ℃未満であると酸化被膜処理の効果が顕著ではなく、7 0 0 ℃を超えると磁化が低下する。

【 0 0 6 0 】

このような条件で 1 ~ 1 8 0 分間、好ましくは 1 0 ~ 1 2 0 分間処理することにより、キャリア芯材がさらに高電気抵抗を有するようになる。なお、本発明のキャリア芯材は、上記のような酸化被膜処理の前に、必要に応じて 2 5 0 ℃以下の温度で還元処理を行ってもよい。

こうして得られた焼成物を、解砕し、分級する。分級方法としては、風力分級、篩濾過法、沈降法などを挙げることができる。このようにしてキャリア芯材の粒径を所望の範囲内に粒度調整することが好ましい。

【 0 0 6 1 】

また、分級後にあるいは分級する前に、低磁化粒子を除去するために磁力選鉱することが好ましい。

上記のようにして製造されたキャリア芯材を樹脂で被覆することにより被覆キャリアを製造する。ここで使用する被覆樹脂としては前述の樹脂を使用することができる。

【 0 0 6 2 】

上述のような被覆樹脂を用いて被覆する方法としては、公知の方法、例えば刷毛塗り法、乾式法、流動床によるスプレードライ方式、ロータリドライ方式、万能攪拌機による液浸乾燥法等により被覆することができる。被覆率を向上させるためには、流動床による方法が好ましい。

樹脂をキャリア芯材に被覆後、焼き付けする場合には、外部加熱方式又は内部加熱方式のいずれでもよく、例えば固定式又は流動式電気炉、ロータリー式電気炉、バーナー炉を使用することができ、さらにこのような炉を使用せずに、マイクロウェーブを用いて焼き付けすることもできる。

【0063】

焼き付けの温度は、使用する樹脂により異なるが、通常は使用する樹脂の融点又はガラス転移点以上の温度に加熱することが必要であり、熱硬化性樹脂又は縮合架橋型樹脂等を用いる場合には、これらの樹脂が十分に硬化するまで加熱温度を保持することが好ましい。このようにして被覆層を形成した後、この被覆キャリアは、必要により解砕し、分級する。分級方法としては、既存の風力分級、メッシュ濾過法、沈降法などを利用することができる。

【0064】

本発明の二成分系現像剤は、上記のような被覆キャリアとトナー粒子とからなる。本発明で使用するトナー粒子には、粉碎法によって製造される粉碎トナー粒子と、重合法により製造される重合トナー粒子とがある。本発明ではいずれの方法により得られたトナー粒子を使用することができる。

粉碎トナー粒子は、例えば、結着樹脂、荷電制御剤、着色剤をヘンシェルミキサー等の混合機で十分に混合し、次いで、二軸押出機等で熔融混練し、冷却後、粉碎、分級し、外添剤を添加後、ミキサー等で混合することにより得ることができる。

【0065】

トナー粒子を構成する結着樹脂としては特に限定されるものではないが、ポリスチレン、クロロポリスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、さらにはロジン変性マレイン酸樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂等を挙げることができる。これらは単独または混合して用いられる。

【0066】

荷電制御剤としては、任意のものを用いることができる。例えば正荷電性トナー用としては、ニグロシン系染料および4級アンモニウム塩等を挙げることがで

き、また、負荷電性トナー用としては、含金属モノアゾ染料等を挙げることができる。

着色剤(色材)としては、従来より知られている染料およびまたは顔料が使用可能である。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントレッド、クロムイエロー、フタロシアニングリーン等を使用することができる。その他、トナーの流動性、耐凝集性向上のためシリカ粉体、チタニア等のような外添剤をトナー粒子に応じて加えることができる。

【0067】

重合トナー粒子は、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法で製造されるトナー粒子である。このような重合法トナー粒子は、例えば、界面活性剤を用いて着色剤を水中に分散させた着色分散液と、重合性単量体、界面活性剤および重合開始剤を水性媒体中で混合攪拌し、重合性単量体を水性媒体中に乳化分散させて、攪拌、混合しながら重合させた後、たとえば塩析剤を加えて重合体粒子を塩析させ、塩析によって得られた粒子を、濾過し、洗浄し、乾燥させることにより得ることができる。その後必要により、乾燥させたトナー粒子に外添剤を添加する。

【0068】

さらに、この重合トナー粒子を製造するに際しては、重合性単量体、界面活性剤、重合開始剤、着色剤以外に、定着性改良剤、帯電制御剤を配合することができる、これらにより得られた重合トナー粒子の諸特性を制御、改善することができる。また、水性媒体への重合性単量体の分散性を改善するとともに、得られる重合体の分子量を調整するために連鎖移動剤を用いることができる。

【0069】

上記重合トナー粒子の製造に使用される重合性単量体に特に限定はないが、例えば、スチレン及びその誘導体、エチレン、プロピレン等のエチレン不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエステルおよびメタクリル酸ジエチルアミノエステル等の α -メチレン脂肪族モノカ

ルボン酸エステル類等を挙げることができる。

【0070】

上記重合トナー粒子の調製の際に使用される着色剤(色材)としては、従来から知られている染料及びまたは顔料が使用可能である。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントレッド、クロムイエローおよびフタロシアニングリーン等を使用することができる。また、これらの着色剤は、例えば、シランカップリング剤やチタンカップリング剤等の表面改質剤を用いてその表面が改質されていてもよい。

【0071】

上記重合トナー粒子の製造に使用される界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両イオン性界面活性剤及び、ノニオン系界面活性剤を使用することができる。

ここで、アニオン系界面活性剤としては、例えば、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油等の脂肪酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができる。また、ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン、脂肪酸エステル、オキシエチレンーオキシプロピレンブロックポリマー等を挙げることができる。さらに、カチオン系界面活性剤としては、例えば、ラウリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩等を挙げることができる。また、両イオン性界面活性剤としては、例えば、アミノカルボン酸塩、アルキルアミノ酸等を挙げることができる。

【0072】

上記のような界面活性剤は、重合性単量体に対して、通常は0.01～10重量%の範囲内の量で使用することができる。このような界面活性剤の使用量は、

単量体の分散安定性に影響を与えるとともに、得られた重合トナー粒子の環境依存性にも影響を及ぼすことから、単量体の分散安定性が確保され、かつ重合トナー粒子の環境依存性に過度の影響を及ぼしにくい上記範囲内の量で使用することが好ましい。

【0073】

重合トナー粒子の製造には、通常は重合開始剤を使用する。重合開始剤には、水溶性重合開始剤と油溶性重合開始剤とがあり、本発明ではいずれをも使用することができる。本発明で使用する可以使用の水溶性重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、水溶性パーオキシド化合物を挙げることができ、また、油溶性重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物、油溶性パーオキシド化合物等を挙げることができる。

【0074】

また、本発明において連鎖移動剤を使用する場合には、この連鎖移動剤としては、例えば、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、四臭化炭素等を挙げることができる。

さらに、本発明で使用する重合トナー粒子が、定着性改良剤を含む場合、この定着性改良剤としては、カルナバワックス等の天然ワックス、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ワックス等を使用することができる。

【0075】

また、本発明で使用する重合トナー粒子が、帯電制御剤を含有する場合、使用する帯電制御剤に特に制限はなく、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、有機金属錯体、含金属モノアゾ染料等を使用することができる。

さらに、重合トナー粒子の流動性向上等のために使用される外添剤としては、例えば、シリカ、酸化チタン、チタン酸バリウム、フッ素微粒子、アクリル微粒子等を挙げることができ、これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。

【0076】

重合トナー粒子を製造する際に、水性媒体から重合粒子を分離するために使用

される塩析剤としては、例えば、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム等の金属塩を挙げることができる。

上記のようにして製造されたトナー粒子の平均粒子径は、 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、重合トナー粒子の方が粉碎トナー粒子よりも、粒子の均一性が高い。トナー粒子の平均粒子径が $3 \mu\text{m}$ よりも小さくなると、帯電能力が低下しカブリやトナー飛散を引き起こしやすくなり、 $15 \mu\text{m}$ を超えると、画質が劣化する原因となる。

【0077】

上記のようにして製造された被覆キャリアおよびトナー粒子を混合することにより、本発明の電子写真用現像剤を得ることができる。この場合、現像剤中におけるトナー粒子の含有濃度、即ちトナー濃度は、 $5 \sim 15\%$ に設定することが好ましい。 5% 未満であると所望の画像濃度が得にくく、 15% を超えると、トナー飛散やかぶりが発生しやすくなる。

【0078】

上記のようにして製造された二成分系現像剤は、有機光導電体層を有する感光体に形成されている静電潜像を反転現像する現像方式の電子写真方式（コピー機、プリンター、FAX、印刷機等）の装置で 사용할ことができる。特に潜像を保持するための感光体と対向する磁気ブラシの現像領域で、現像部に交流成分と直流成分を有するバイアス電界を付与しながら潜像をトナー粒子で現像する画像形成方法に適している。

【0079】

本発明の二成分系現像剤は、このような現像方式で 사용할ことができる。特に、本発明の二成分系現像剤は、上述した交番電界を用いるフルカラー機等の現像剤として適している。

【0080】

【発明の効果】

本発明によれば、ハーフトーンの忠実な再現性、階調性、解像力、更にベタ部の均一性に優れ、且つキャリア付着（白斑）のない高品位な画像品質を長期に渡

って維持できる電子写真現像剤用キャリアを形成できるキャリア芯材および被覆キャリア粒子が得られる。

【0081】

すなわち、本発明のキャリア芯材および被覆キャリアは、所定の組成を有するフェライトと、このフェライト中に分散しているがフェライトに固溶されていない ZrO_2 、さらに必要により Bi_2O_3 がフェライト中に含有されてなる。このようなフェライト芯材および被覆キャリアは、高磁化であると同時に高電気抵抗を有する。

【0082】

さらに本発明の二成分系現像剤は、上記のような被覆キャリアとトナー粒子ととなり、この二成分系現像剤を用いることにより交番電界を利用した現像方式においても良好な画像を形成することができる。

【0083】

【実施例】

次に本発明を実施例に示して説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0084】

【実施例1】

MnO : 49.9モル%、 MgO : 0.1モル%、 Fe_2O_3 : 50.0モル%になるように MnO 、 MgO 、及び Fe_2O_3 を秤量し、さらにこれら金属酸化物100重量部に対して、1.5重量部の ZrO_2 、0.5重量部の Bi_2O_3 をそれぞれ秤量し添加した。この混合物を湿式ボールミルで5時間混合、粉碎後、ロータリーキルンを用いて、950℃で1時間保持し、仮焼成を行った。

【0085】

こうして得られた仮焼成物を湿式ボールミルで7時間粉碎し、平均粒子径1.5 μm とした。

上記のようにして得られたスラリーに分散剤及びバインダーを適量添加し、次いでスプレードライヤーにより造粒、乾燥をした後、この造粒物を電気炉で温度1250℃、酸素濃度0.3%の条件で6時間保持し、本焼成を行った。

【0086】

得られた焼成物を、解砕後、分級し粒度調整を行い、フェライト粒子を得た。こうして得られたフェライト粒子を、500℃に保持されたロータリー式大気炉で1時間保持しそのフェライト粒子表面に酸化被膜処理を施した。

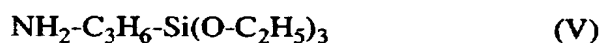
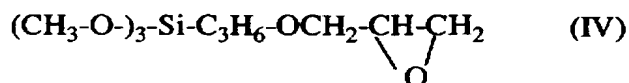
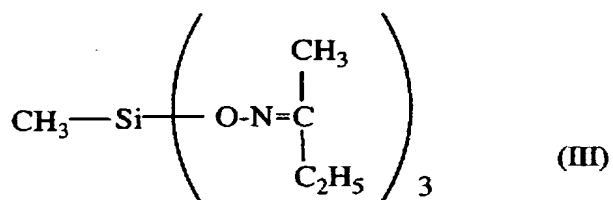
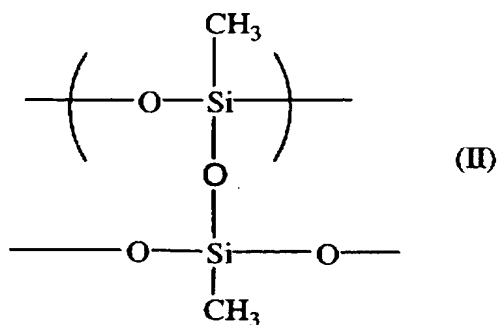
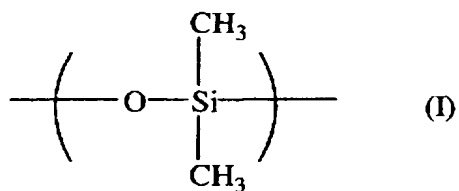
上記のようにして酸化被膜処理を施したフェライト粒子を磁力選鉱、混合し、キャリア芯材を得た。キャリア芯材の平均粒径は32.9 μm であった。

【0087】

一方、被覆する樹脂は、水：300部、トルエン500部、低級アルコール（ブタノール・プロピルアルコール混合液）：100部中にクロロシラン（ CH_3SiCl_3 ：9モル、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ：1モルの比率で混合したクロロシラン）：100部を滴下、混合後、分液し水層除去後、さらに低沸点成分を除去し、下記式（I）及び（II）からなる20%シリコーン樹脂を合成した。このシリコーン樹脂の固形分100重量部に対し、下記式（III）で表される化合物を20重量部、下記式（IV）で表される化合物を3重量部、さらに下記式（V）で表される化合物を10重量部添加し、よく攪拌混合し、被覆用シリコーン樹脂を調製した。この被覆用シリコーン樹脂をさらにトルエンで10%溶液に希釈し、被覆液とした。

【0088】

【化 2】



【0089】

上記のようにして得られたフェライト粒子からなるキャリア芯材100重量部に対し、上記に記載したシリコン樹脂溶液を固形比換算で被覆量が、1.5重量部になるまで、流動床を用いてキャリア芯材に塗布し、乾燥後、さらに250℃で3時間焼き付けを行い、被覆キャリア（キャリア1）を製造した。

このようにして得られた被覆キャリアと、ミノルタ（株）製の市販のCF-70用トナー（マゼンダ、シアン、イエロー、ブラック）とを、それぞれのトナー濃度が10重量%になるように混合して二成分系現像剤を調製した。なお、これらのトナーの平均粒子径は、9.8 μmである。このトナーを形成する樹脂成分は

ポリエステル樹脂であり、荷電制御剤として、サリチル酸Zn錯体を含有している。

【0090】

得られたキャリア芯材の組成を表1に、キャリア芯材の磁気特性、各工程別の電気抵抗、被覆キャリアの平均粒子径、635メッシュ通過率、電気抵抗、磁気特性を表2に示す。また、この被覆キャリアを用いて調製された二成分現像剤での耐刷試験後の画像評価（画像濃度、カブリ、トナー飛散、キャリア付着（白斑）、ハーフトーンの均一性）およびこれらを基にした二成分現像剤総合評価を表3に示す。

【0091】

（キャリア芯材及び被覆キャリアの磁気特性）

キャリア芯材及び被覆キャリアの磁気特性は、積分型B-Hトレーサー（BHU-60型、理研電子（株）製）を用いて次のようにして測定した。

まず、測定は、測定試料に印加磁場を加え、 $3000\text{ k}/4\pi \cdot \text{A/m}$ まで掃引し、次いで、印加磁場を減少させ、ヒステリシスカーブを描き、得られたヒステリシスカーブから、 $1000\text{ k}/4\pi \cdot \text{A/m}$ 時の磁化と残留磁化、保磁力を算出する。

【0092】

（キャリア芯材および被覆キャリアの電気抵抗測定）

キャリア芯材及び被覆キャリアの電気抵抗は、図1に示す電気抵抗測定器を用いて測定した。図1において、付番1は試料（キャリア芯材、被覆キャリア）、付番2は磁極、付番3は真鍮板、付番4はフッ素樹脂板である。

図1に示すように、磁極間間隔が2.0mmになるようにN極とS極とを対向させ、非磁性の平行平板電極（面積 $10 \times 40\text{ mm}$ ）に試料200mgを秤量し充填した。磁極（表面磁束密度：1.5T、対向電極面積： $10 \times 30\text{ mm}$ ）を平行平板電極に付けることにより電極間に試料を保持させ、印加電圧1000Vにおけるキャリアの電気抵抗を絶縁電気抵抗計または電流計を用いて測定した。

【0093】

（キャリア芯材および被覆キャリアの平均粒子径）

キャリア芯材および被覆キャリアの平均粒子径は、日機装（株）製マイクロト

ラック粒度分析計 (Model 9 3 2 0 - X 1 0 0) を用いて測定した。

(実写評価)

得られた二成分系現像剤について、市販の装置 (CF-70、ミノルタ (株) 製) を用い、3 万枚 (1 千枚を 1 K と表記し、例えば 3 万枚を 3 0 K と表記することもある) 耐刷試験を行った。その際の耐刷後の画像評価 (画像濃度、カブリ、トナー飛散、キャリア付着 (白斑)、ハーフトーン均一性) およびこれらを基にした二成分現像剤の総合評価を表 3 に示す。表 3 の評価は、ランク付けにて行った。「CC」以上が実用上問題ないレベルである。具体的な評価方法を以下に示す。

【0 0 9 4】

(画像濃度)

適正現像バイアス条件下で出力し得られたプリント画像の画像濃度の評価を行った。ベタ部の画像濃度を X-Rite (日本平板機材製) にて測定ランク付けを行った。

AA：非常に良い

BB：目標画像濃度の範囲である

CC：画像濃度が若干低めであるが使用可能

DD：目標下限を下回っている

EE：画像濃度が非常に低く使用不可能

(カブリ)

適正現像バイアス条件下で出力し得られたプリント画像のカブリの濃度を色差計 Z-300A (日本電色工業 (株) 製) を用いて測定した。

AA：0.5 未満

BB：0.5 以上 1.0 未満

CC：1.0 以上 1.5 未満

DD：1.5 以上 2.0 未満

EE：2.0 以上

(トナー飛散)

装置内におけるトナー飛散の状態を目視により観察しランク付けを行った。

AA：全く見られない

BB：ごく微量観察された

CC：限界レベル

DD：多い

EE：非常に多い

(キャリア飛散)

画像上のキャリア付着、白斑のレベルを評価した。

AA：A3用紙 1 0 枚中に白斑が無いこと

BB：A3用紙 1 0 枚中に 1 ～ 5 個

CC：A3用紙 1 0 枚中に 6 ～ 1 0 個

DD：A3用紙 1 0 枚中に 1 1 ～ 2 0 個

EE：A3用紙 1 0 枚中に 2 1 個以上

(ハーフトーンの均一性)

適正現像バイアス条件下で出力し得られたプリント画像のハーフトーン部分の均一性を目視により観察しランク付けを行った。

AA：非常に均一である。

BB：均一でムラがない。

CC：若干ムラがあるが限界レベル。

DD：ムラが目立ち不均一。

EE：ムラが非常に多く不均一。

【 0 0 9 5 】

(総合評価)

耐刷試験 3 0 K 後の画像評価および耐刷試験を通しての総合評価をランク付けした。

AA：耐刷 3 0 K を通じて、初期と変化なく非常に良好な画像を維持している。

BB：耐刷 3 0 K を通じて、各項目で、初期に比べ若干変化はあるものの、実用上問題なく、良好なレベル。

CC：耐刷 3 0 K を通じて、各項目で変化はあるものの実用上は問題ないレベル。

DD：耐刷 3 0 K を通じて、各項目で変化が大きく、実用不可なレベル。

EE: 初期から実用上不可なレベルの項目がある、または、変化が大きく耐刷 30K に至らない不可なレベル。

【0096】

【実施例 2】

実施例 1 において、組成比を MnO : 47.5 モル%、 MgO : 2.5 モル%、 Fe_2O_3 : 50.0 モル% に変更し、この金属酸化物 100 重量部に対して、 ZrO_2 を 0.5 重量部、 Bi_2O_3 を 0.5 重量部添加した以外は、同様にして平均粒径 33.3 μm のキャリア芯材を製造した。また、実施例 1 と同様の方法で、このキャリア芯材を用いた被覆キャリア（キャリア 2）及び 2 成分現像剤を調製した。得られたキャリア芯材の組成を表 1 に、キャリア芯材の磁気特性、各工程別の電気抵抗、被覆キャリアの平均粒子径、635 メッシュ通過率、電気抵抗、磁気特性を表 2 に示す。また、この被覆キャリアを用いて調製された二成分現像剤での耐刷試験後の画像評価（画像濃度、カブリ、トナー飛散、キャリア付着（白斑）、ハーフトーンの均一性）及びこれらを基にした二成分現像剤総合評価を表 3 に示す。

【0097】

【実施例 3】

実施例 1 において、組成比を MnO : 45.0 モル%、 MgO : 5.0 モル%、 Fe_2O_3 : 50.0 モル% に変更し、この金属酸化物 100 重量部に対して、 ZrO_2 を 2.5 重量部添加した以外は、同様にして平均粒子径 28.1 μm のキャリア芯材を製造した。また、実施例 1 と同様の方法で、このキャリア芯材を用いた被覆キャリア（キャリア 3）及び 2 成分現像剤を調製した。

【0098】

得られたキャリア芯材の組成を表 1 に、キャリア芯材の磁気特性、各工程別の電気抵抗、被覆キャリアの平均粒子径、635 メッシュ通過率、電気抵抗、磁気特性を表 2 に示す。また、この被覆キャリアを用いて調製された二成分現像剤での耐刷試験後の画像評価（画像濃度、カブリ、トナー飛散、キャリア付着（白斑）、ハーフトーンの均一性）及びこれらを基にした二成分現像剤総合評価を表 3 に示す。

【0099】

【実施例 4】

実施例 1 において、組成比 $\text{MnO} : 45.0 \text{ モル}\%$ 、 $\text{MgO} : 5.0 \text{ モル}\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 50.0 \text{ モル}\%$ に変更し、この金属酸化物 100 重量部に対して、 ZrO_2 を 4.5 重量部添加した以外は、同様の工程で製造し分級後、平均粒子径 $20.0 \mu\text{m}$ のフェライト粒子を得た。酸化被膜処理を施さず、このフェライト粒子をキャリア芯材とした。また、被覆樹脂は、ポリメチルメタクリレート (Poly methyl methacrylate : PMMA) を、トルエン/メチルエチルケトン混合溶液 (1 : 2) で 10 % 溶液に溶解し、被覆液とした。上記のようにして得られたフェライト粒子からなるキャリア芯材 100 重量部に対し、固形比換算で 1.5 重量部の PMMA 樹脂被覆液を、ニードルを用いて、キャリア芯材に塗布し、乾燥後さらに 150°C で 3 時間焼き付けを行い、被覆キャリア (キャリア 4) を製造した。このようにして得られた被覆キャリア (キャリア 4) を用いて、実施例 1 と同様の方法で、2 成分現像剤を調製した。

【0100】

得られたキャリア芯材の組成を表 1 に、キャリア芯材の磁気特性、電気抵抗、被覆キャリアの平均粒子径、635 メッシュ通過率、電気抵抗、磁気特性を表 2 に示す。また、この被覆キャリアを用いて調製された二成分現像剤での耐刷試験後の画像評価 (画像濃度、カブリ、トナー飛散、キャリア付着 (白斑)、ハーフトーンの均一性) 及びこれらを基にした二成分現像剤総合評価を表 3 に示す。

【0101】

【実施例 5】

実施例 1 において、組成比を $\text{MnO} : 40.0 \text{ モル}\%$ 、 $\text{MgO} : 10.0 \text{ モル}\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 50.0 \text{ モル}\%$ に変更し、この金属酸化物 100 重量部に対して、 ZrO_2 を 1.5 重量部添加した以外は、同様にして平均粒子径 $45.7 \mu\text{m}$ のキャリア芯材を製造した。また、実施例 1 と同様の方法で、このキャリア芯材を用いた被覆キャリア (キャリア 5) 及び 2 成分現像剤を調製した。

【0102】

得られたキャリア芯材の組成を表 1 に、キャリア芯材の磁気特性、各工程別の

電気抵抗、被覆キャリアの平均粒子径、635メッシュ通過率、電気抵抗、磁気特性を表2に示す。また、この被覆キャリアを用いて調製された二成分現像剤での耐刷試験後の画像評価（画像濃度、カブリ、トナー飛散、キャリア付着（白斑）、ハーフトーンの均一性）及びこれらを基にした二成分現像剤総合評価を表3に示す。

【0103】

【比較例1】

実施例3に示す組成比がMnO：45.0モル%、MgO：5.0モル%、Fe₂O₃：50.0モル%の金属酸化物のみを用いて、他の添加剤を加えない組成にした以外は、実施例3と同様にして平均粒子径26.8 μ mのキャリア芯材を製造した。また、実施例1と同様の方法で、このキャリア芯材を用いた被覆キャリア（キャリア6）及び2成分現像剤を調製した。

【0104】

得られたキャリア芯材の組成を表1に、キャリア芯材の磁気特性、各工程別の電気抵抗、被覆キャリアの平均粒子径、635メッシュ通過率、電気抵抗、磁気特性を表2に示す。また、この被覆キャリアを用いて調製された二成分現像剤での耐刷試験後の画像評価（画像濃度、カブリ、トナー飛散、キャリア付着（白斑）、ハーフトーンの均一性）及びこれらを基にした二成分現像剤総合評価を表3に示す。

【0105】

【比較例2】

実施例3に示す組成比がMnO：45.0モル%、MgO：5.0モル%、Fe₂O₃：50.0モル%の金属酸化物を用い、この金属酸化物100重量部に対して、ZrO₂を添加せず、代わりにBi₂O₃を2.5重量部添加した以外は、同様にして平均粒子径27.2 μ mのキャリア芯材を製造した。また、実施例3と同様の方法で、このキャリア芯材を用いた被覆キャリア（キャリア7）及び2成分現像剤を調製した。

【0106】

得られたキャリア芯材の組成を表1に、キャリア芯材の磁気特性、各工程別の

電気抵抗、被覆キャリアの平均粒子径、635メッシュ通過率、電気抵抗、磁気特性を表2に示す。また、この被覆キャリアを用いて調製された二成分現像剤での耐刷試験後の画像評価（画像濃度、カブリ、トナー飛散、キャリア付着（白斑）、ハーフトーンの均一性）及びこれらを基にした二成分現像剤総合評価を表3に示す。

【0107】

【比較例3】

実施例3に示す組成比がMnO：45.0モル%、MgO：5.0モル%、Fe₂O₃：50.0モル%の金属酸化物を用いて、この金属酸化物100重量部に対して、ZrO₂を添加せず、代わりにLi₂Oを2.5重量部添加した以外は、同様にして平均粒子径28.4μmのキャリア芯材を製造した。また、実施例3と同様の方法で、このキャリア芯材を用いた被覆キャリア（キャリア8）及び2成分現像剤を調製した。

【0108】

得られたキャリア芯材の組成を表1に、キャリア芯材の磁気特性、各工程別の電気抵抗、被覆キャリアの平均粒子径、635メッシュ通過率、電気抵抗、磁気特性を表2に示す。また、この被覆キャリアを用いて調製された二成分現像剤での耐刷試験後の画像評価（画像濃度、カブリ、トナー飛散、キャリア付着（白斑）、ハーフトーンの均一性）及びこれらを基にした二成分現像剤総合評価を表3に示す。

【0109】

【比較例4】

実施例3に示す組成比がMnO：45.0モル%、MgO：5.0モル%、Fe₂O₃：50.0モル%の金属酸化物を用いて、この金属酸化物100重量部に対して、ZrO₂を添加せず、代わりにP₂O₅を2.5重量部添加した以外は、同様にして平均粒子径28.6μmのキャリア芯材を製造した。また、実施例3と同様の方法で、このキャリア芯材を用いた被覆キャリア（キャリア9）及び2成分現像剤を調製した。

【0110】

得られたキャリア芯材の組成を表 1 に、キャリア芯材の磁気特性、各工程別の電気抵抗、被覆キャリアの平均粒子径、635 メッシュ通過率、電気抵抗、磁気特性を表 2 に示す。また、この被覆キャリアを用いて調製された二成分現像剤での耐刷試験後の画像評価（画像濃度、カブリ、トナー飛散、キャリア付着（白斑）、ハーフトーンの均一性）及びこれらを基にした二成分現像剤総合評価を表 3 に示す。

【0111】

【比較例 5】

実施例 3 に示す組成比が MnO：45.0 モル%、MgO：5.0 モル%、Fe₂O₃：50.0 モル%の金属酸化物を用いて、この金属酸化物 100 重量部に対して、ZrO₂を添加せず、代わりに V₂O₅を 2.5 重量部添加した以外は、同様にして平均粒子径 32.5 μm のキャリア芯材を製造した。また、実施例 3 と同様の方法で、このキャリア芯材を用いた被覆キャリア（キャリア 10）及び 2 成分現像剤を調製した。

【0112】

得られたキャリア芯材の組成を表 1 に、キャリア芯材の磁気特性、各工程別の電気抵抗、被覆キャリアの平均粒子径、635 メッシュ通過率、電気抵抗、磁気特性を表 2 に示す。また、この被覆キャリアを用いて調製された二成分現像剤での耐刷試験後の画像評価（画像濃度、カブリ、トナー飛散、キャリア付着（白斑）、ハーフトーンの均一性）及びこれらを基にした二成分現像剤総合評価を表 3 に示す。

【0113】

【比較例 6】

実施例 3 に示す組成比が MnO：45.0 モル%、MgO：5.0 モル%、Fe₂O₃：50.0 モル%の金属酸化物を用いて、この金属酸化物 100 重量部に対して、ZrO₂を添加せず、代わりに SrO を 2.5 重量部添加した以外は、同様にして平均粒子径 29.1 μm のキャリア芯材を製造した。また、実施例 3 と同様の方法で、このキャリア芯材を用いた被覆キャリア（キャリア 11）及び 2 成分現像剤を調製した。

【0114】

得られたキャリア芯材の組成を表1に、キャリア芯材の磁気特性、各工程別の電気抵抗、被覆キャリアの平均粒子径、635メッシュ通過率、電気抵抗、磁気特性を表2に示す。また、この被覆キャリアを用いて調製された二成分現像剤での耐刷試験後の画像評価（画像濃度、カブリ、トナー飛散、キャリア付着（白斑））、ハーフトーンの均一性）及びこれらを基にした二成分現像剤総合評価を表3に示す。

【0115】

【比較例7】

実施例3に示す組成比がMnO: 45.0モル%、MgO: 5.0モル%、Fe₂O₃: 50.0モル%の金属酸化物を用いて、この金属酸化物100重量部に対して、ZrO₂を添加せず、代わりにCaOを2.5重量部添加した以外は、同様にして平均粒子径32.0 μmのキャリア芯材を製造した。また、実施例3と同様の方法で、このキャリア芯材を用いた被覆キャリア（キャリア12）及び2成分現像剤を調製した。

【0116】

得られたキャリア芯材の組成を表1に、キャリア芯材の磁気特性、各工程別の電気抵抗、被覆キャリアの平均粒子径、635メッシュ通過率、電気抵抗、磁気特性を表2に示す。また、この被覆キャリアを用いて調製された二成分現像剤での耐刷試験後の画像評価（画像濃度、カブリ、トナー飛散、キャリア付着（白斑））、ハーフトーンの均一性）及びこれらを基にした二成分現像剤総合評価を表3に示す。

【0117】

【比較例8】

実施例5に示す組成比がMnO: 40.0モル%、MgO: 10.0モル%、Fe₂O₃: 50.0モル%の金属酸化物を用いて、この金属酸化物100重量部に対して、ZrO₂を添加せず、代わりにBi₂O₃を6.0重量部添加した以外は、同様にして平均粒子径48.1 μmのキャリア芯材を製造した。また、実施例5と同様の方法で、このキャリア芯材を用いた被覆キャリア（キャリア13）及び2成分現像

剤を調製した。

【0118】

得られたキャリア芯材の組成を表1に、キャリア芯材の磁気特性、各工程別の電気抵抗、被覆キャリアの平均粒子径、635メッシュ通過率、電気抵抗、磁気特性を表2に示す。また、この被覆キャリアを用いて調製された二成分現像剤での耐刷試験後の画像評価（画像濃度、カブリ、トナー飛散、キャリア付着（白斑）、ハーフトーンの均一性）及びこれらを基にした二成分現像剤総合評価を表3に示す。

【0119】

【比較例9】

実施例4において、金属酸化物の組成比をMnO: 25.0モル%、MgO: 25.0モル%、Fe₂O₃: 50.0モル%に変更し、この金属酸化物100重量部に対して、Bi₂O₃を0.5重量部、SrOを0.5重量部添加した以外は、同様にして平均粒径20.3μmキャリア芯材を製造した。また、実施例4と同様の方法で、このキャリア芯材を用いた被覆キャリア（キャリア14）及び2成分現像剤を調製した。

【0120】

得られたキャリア芯材の組成を表1に、キャリア芯材の磁気特性、電気抵抗、被覆キャリアの平均粒子径、635メッシュ通過率、電気抵抗、磁気特性を表2に示す。また、この被覆キャリアを用いて調製された二成分現像剤での耐刷試験後の画像評価（画像濃度、カブリ、トナー飛散、キャリア付着（白斑）、ハーフトーンの均一性）及びこれらを基にした二成分現像剤総合評価を表3に示す。

【0121】

【表 1】

表 1

		フェライト組成										
		主フェライト組成					添加剤 (フェライト100重量部に対する重量部)					
		MnO	MgO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Bi ₂ O ₃	Li ₂ O	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	SrO	CaO	
		(モル%)	(モル%)	(モル%)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)
実施例 1	キヤリア	49.9	0.1	50.0	1.5	0.5	-	-	-	-	-	-
実施例 2	キヤリア	47.5	2.5	50.0	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-
実施例 3	キヤリア	45.0	5.0	50.0	2.5	-	-	-	-	-	-	-
実施例 4	キヤリア	45.0	5.0	50.0	4.5	-	-	-	-	-	-	-
実施例 5	キヤリア	40.0	10.0	50.0	1.5	-	-	-	-	-	-	-
比較例 1	キヤリア	45.0	5.0	50.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 2	キヤリア	45.0	5.0	50.0	-	2.5	-	-	-	-	-	-
比較例 3	キヤリア	45.0	5.0	50.0	-	-	2.5	-	-	-	-	-
比較例 4	キヤリア	45.0	5.0	50.0	-	-	-	2.5	-	-	-	-
比較例 5	キヤリア	45.0	5.0	50.0	-	-	-	-	2.5	-	-	-
比較例 6	キヤリア	45.0	5.0	50.0	-	-	-	-	-	2.5	-	-
比較例 7	キヤリア	45.0	5.0	50.0	-	-	-	-	-	-	2.5	-
比較例 8	キヤリア	40.0	10.0	50.0	-	6.0	-	-	-	-	-	2.5
比較例 9	キヤリア	25.0	25.0	50.0	-	0.5	-	-	-	-	0.5	-

【 0 1 2 2 】

【表 2】

表 2

キャリア芯材の物性										樹脂被覆		樹脂被覆後の被覆キャリア物性					
キャリア芯材					酸化被膜処理					被覆処理		被覆キャリア					
電気抵抗		電気抵抗		有・無	電氣抵抗 (At1000V) (Ω)	平均 粒徑 (μm)	樹脂被覆剤		被覆率 (%)	平均 粒徑 (μm)	635Mesh 通過率 (wt%)	電氣抵抗 電気特性 (At1000V)			電氣特性 (At1000K/4π・A/m)		
Ms (A/m ² /kg)	Mr (A/m ² /kg)	Hc (K/4π・A/m)	種類				被覆量 (%)	Ms (A/m ² /kg)				Mr (A/m ² /kg)	Hc (K/4π・A/m)				
実施例 1	キャリア	1	75	2	12	8.0×10 ⁶	有	6.0×10 ⁷	32.9	35.3	1.0	6.0×10 ¹⁰	75	2	12		
実施例 2	キャリア	2	77	1	7	2.2×10 ⁷	有	2.5×10 ⁸	33.3	35.2	0.1	8.0×10 ¹¹	77	1	7		
実施例 3	キャリア	3	69	2	12	5.8×10 ⁵	有	7.0×10 ⁶	28.1	30.0	3.0	9.8×10 ⁹	69	2	12		
実施例 4	キャリア	4	67	2	12	2.0×10 ⁶	無	—	20.0	21.0	9.2	6.7×10 ⁸	68	2	12		
実施例 5	キャリア	5	66	2	12	9.0×10 ⁷	有	9.8×10 ⁸	45.7	48.0	0.1	1.2×10 ¹²	66	2	12		
比較例 1	キャリア	6	69	2	12	2.5×10 ³	有	1.2×10 ⁴	26.8	29.8	3.2	6.4×10 ⁶	69	2	12		
比較例 2	キャリア	7	62	2	12	4.0×10 ⁵	有	2.8×10 ⁶	27.2	29.9	3.1	1.0×10 ⁹	62	2	12		
比較例 3	キャリア	8	54	3	18	1.0×10 ⁶	有	2.2×10 ⁷	28.4	30.2	2.9	5.9×10 ¹⁰	54	3	18		
比較例 4	キャリア	9	60	2	12	1.8×10 ³	有	1.0×10 ⁴	28.6	31.2	3.2	5.8×10 ⁶	60	2	12		
比較例 5	キャリア	10	65	2	12	1.0×10 ³	有	9.0×10 ³	32.5	35.6	2.1	2.8×10 ⁶	65	2	12		
比較例 6	キャリア	11	63	4	20	6.8×10 ³	有	7.9×10 ⁴	29.1	32.2	3.4	3.2×10 ⁷	63	4	20		
比較例 7	キャリア	12	59	3	18	9.8×10 ³	有	9.8×10 ⁴	32.0	35.1	3.1	5.8×10 ⁷	59	3	18		
比較例 8	キャリア	13	51	5	25	7.0×10 ⁶	有	8.9×10 ⁶	48.1	50.0	0.2	3.2×10 ⁹	51	5	25		
比較例 9	キャリア	14	59	3	18	3.6×10 ⁴	無	—	20.3	21.0	11.0	9.0×10 ⁶	59	3	18		

【0123】

【表3】

表3

			画像評価					
			画像濃度	カブリ	トナー飛散	キャリア付着(白斑)	ハフトン均一性	総合評価
実施例 1	キャリア	1	AA	BB	AA	AA	AA	AA
実施例 2	キャリア	2	AA	AA	AA	AA	AA	AA
実施例 3	キャリア	3	BB	BB	BB	BB	BB	BB
実施例 4	キャリア	4	AA	CC	CC	CC	BB	CC
実施例 5	キャリア	5	CC	BB	BB	CC	CC	CC
比較例 1	キャリア	6	BB	EE	EE	DD	CC	DD
比較例 2	キャリア	7	CC	CC	CC	DD	DD	DD
比較例 3	キャリア	8	DD	CC	CC	EE	CC	DD
比較例 4	キャリア	9	BB	EE	EE	EE	DD	EE
比較例 5	キャリア	10	BB	EE	EE	DD	DD	EE
比較例 6	キャリア	11	BB	DD	DD	DD	EE	DD
比較例 7	キャリア	12	BB	DD	DD	EE	EE	EE
比較例 8	キャリア	13	DD	CC	CC	EE	DD	DD
比較例 9	キャリア	14	BB	EE	EE	EE	DD	EE

【図面の簡単な説明】

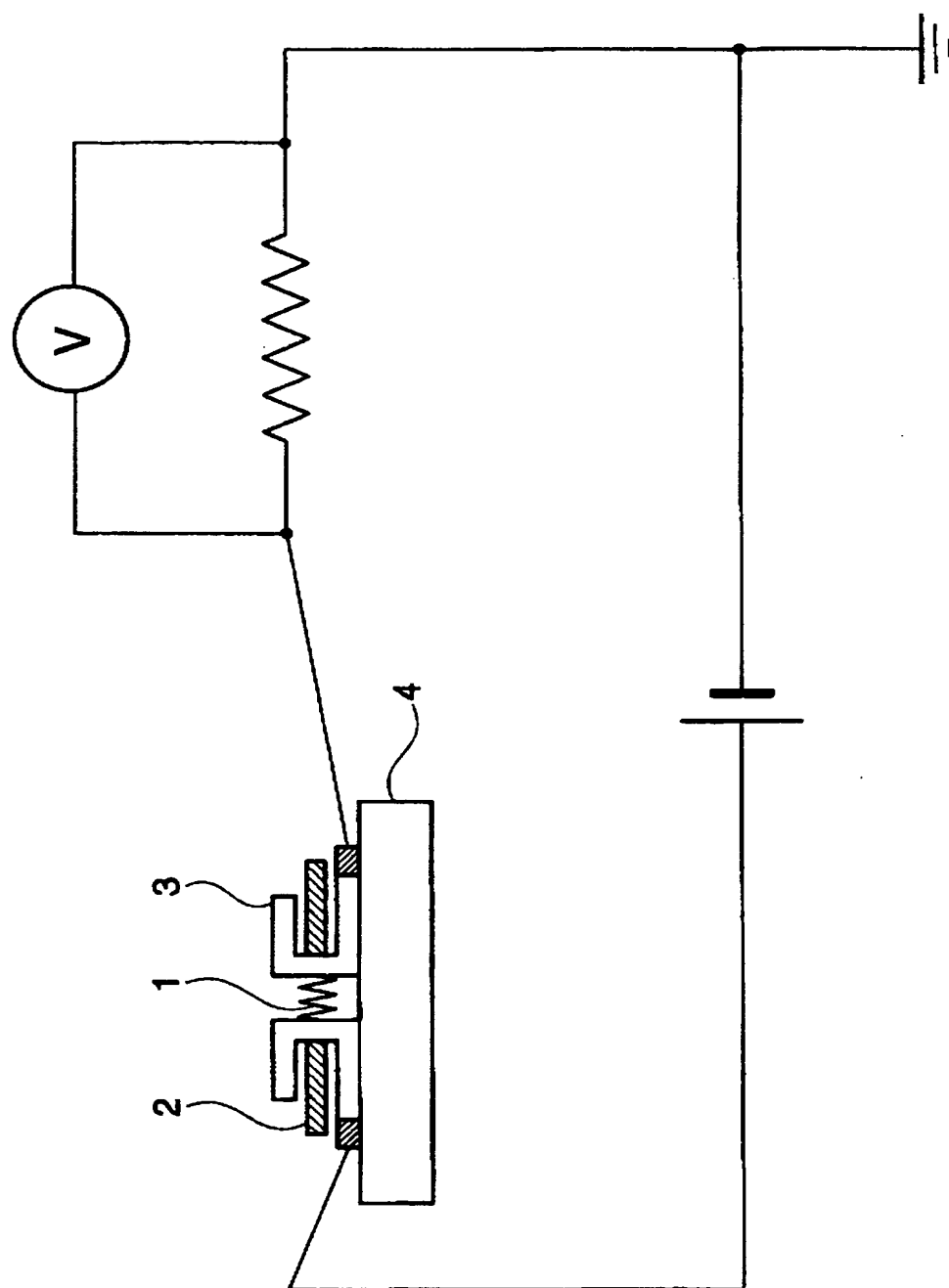
【図1】 図1は、フェライトキャリアの電気抵抗測定機を示す図面である。

【符号の説明】

- 1・・・試料
- 2・・・磁極
- 3・・・真鍮板
- 4・・・フッ素樹脂板

【書類名】 図面

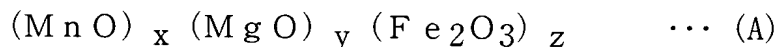
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 本発明の電子写真現像剤用キャリア芯材は、次式 (A) で表されるフェライト成分 1 0 0 重量部と、このフェライト成分に固溶されていない ZrO_2 を 0. 1 ~ 5. 0 重量部の量で含有してなり、 $1000k/4\pi \cdot A/m$ における磁化が $65 \sim 85 A m^2 / k g$ の範囲内にあり、 $1000 V$ 印加時における電気抵抗が $10^5 \sim 10^9 \Omega$ の範囲内にある。



ただし、式 (A) において、 x 、 y および z はモル%を表し、 $40 \leq x \leq 60$ 、 $0.1 \leq y \leq 10$ 、 $x + y + z = 100$ である。

また、本発明の二成分系現像剤は上記キャリア芯材を樹脂被覆した被覆キャリアとトナー粒子とを含有するものであり、本発明の画像形成方法では、交番電界を用いて形成した静電潜像を上記の二成分系現像剤を用いて現像する。

【効果】 本発明によれば、高磁化であり、かつ高抵抗でもあるキャリア芯材、被覆キャリアが得られ、本発明の二成分系現像剤によれば、良好な画像を形成することができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 3 1 4 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 1 9 7 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

千葉県柏市十余二 2 1 7 番地

氏 名

パウダーテック株式会社